ÜBER ARSINTHIOLE UND VERWANDTE VERBINDUNGEN

★

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

VON

WILLIAM HAHN

AUS LONDON

TAG DER PROMOTION: 6. AUGUST 1926

★

BERLIN 1926

PREUSSISCHE DRUCKEREI- UND VERLAGS-AKTIENGESELLSCHAFT, BERLIN SW48

211

REFERENTEN:

1. PROF. DR. W. SCHLENK
2. PROF. DR. A. STOCK

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

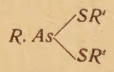
https://archive.org/details/IA41544324_0049

Verbindungen mit organisch gebundenem Arsen und Schwefel vom Typus:

$R \cdot As\ S$	$(R_2As)_2S$
R_3AsS	$R\ As\ S_2$
$(R_2As)_2\ S_2$	$(R\ As)_2S_3$
$R\ As\ S\ (SMe)_2$	$R_2AsO(SMe)$
$R_2As\ S\ (SMe)$	

sind schon lange bekannt durch die Arbeiten von Bunsen [1]), Landolt [2]), Cahours [3]), Bayer [4]), Launoy [5]), G. Meyer [6]), Hantzsch [7]), Hibbert, Klinger und Kreutz [8]), Dehn [9]), Dehn & Mc. Grath [10]), Michaelis [11]), Lettermann [12]), Bertheim [13]), Paetow [14]) und Zuckerkandl [15]).

Neuerdings haben Binz und Bausch Arsenschwefelverbindungen gewonnen, wobei sowohl am Schwefel, wie am Arsen, organische Reste aliphatischer oder aromatischer Natur haften, von der allgemeinen Formel



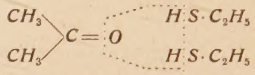
Zahlreiche Verbindungen dieser Art wurden erhalten durch Kondensation von Arsinoxyden, -chloriden oder -sulfiden mit organischen Sulfhydraten [16]), gemäß den Gleichungen

$$R \cdot AsO + 2HSR' = RAs(SR')_2 + H_2O$$
$$R \cdot AsCl_2 + 2HSR' = RAs(SR')_2 + 2HCl$$
$$R \cdot As : S + 2HSR' = RAs(SR')_2 + H_2S$$

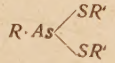
---

[1]) A. 37, 16. A. 46, 47.
[2]) A. 89, 326.
[3]) A. 112, 231.
[4]) A. 107, 279.
[5]) C. r. 11 I, 30.
[6]) B. 16, 1440.
[7]) B. 40, 1515.
[8]) A. 249, 153.
[9]) Am. 40, 110. 33, 133. 35, 36.
[10]) C. 06 I, 1601.
[11]) A. 320, 302. A. 321, 145. B. 15, 1953. B. 27, 270.
[12]) Lettermann. Inaug. Diss. 1911, Rostock, S. 33.
[13]) B. 41, 1656. Anm. 3 (1908).
[14]) A. 233, 90.
[15]) B. 54, 2479.
[16]) Inaug. Diss. P a n k o w, Berlin, 1924.

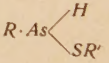
Es handelt sich um eine Kondensation in der Art wie es Baumann [17]) mit Aceton und Merkaptan bei der Bildung des Aceton-diäthyl-mercaptols gelungen war:



Es gelang den obengenannten zwei Autoren ferner noch auf einem zweiten Wege zu solchen Arsenschwefelderivaten [18]) zu gelangen. Arsenoverbindungen, deren bekanntester Vertreter das 3,3′-Diamino-4,4′-dioxy-arsenobenzol ist, und welche bekanntlich alle an der Arsendoppelbindung sehr empfindlich sind selbst gegen schwache Oxydationsmittel, erwiesen sich auch gegenüber ausgesprochenen Reduktionsmitteln, wie organischen Sulfhydraten und auch gegenüber Disulfiden als unbeständig. Unter Aufspaltung der — As = As — Bindung und Anlagerung von — S R Resten bilden sich ebenfalls Verbindungen vom genannten Typus



In einem Fall jedoch entstand mit o-Arsenobenzoesäure, entgegen dem normalen Reaktionsverlauf, kein substituiertes Arsendisulfid. Die Analyse ergab vielmehr ein Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel, wie 1 : 1, was auf eine Verbindung vom Typus eines Arsins



hindeutete.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit,

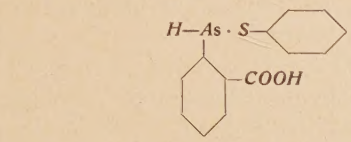
a) die Bildung und Konstitution dieses Ausnahmefalles, welcher zweifelhaft erschien, eingehender zu untersuchen;
b) im Hinblick hierauf allgemein die Reaktion zwischen organischen Arsenoverbindungen und ebensolchen Sulfhydraten und Disulfiden weiter zu studieren;
c) in Anbetracht der chemischen Verwandtschaft von Arsen und Stickstoff an Stelle von AsO die Nitrosogruppe mit Merkaptan zu behandeln;
d) die Eigenschaft der Arsinoxydgruppe mit Sulfhydraten zu reagieren und gut charakterisierte Verbindungen zu geben, zur Klärung der Konstitutionsfrage der Schwefelfarbstoffe auszunützen.

---

[17]) B. 18, 258, 883 (1885).
[18]) Inaug. Diss. Bewersdorf, Berlin 1924.

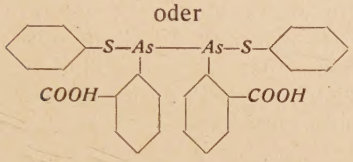
Zu a.

Bewersdorf[1]) hatte bei der Einwirkung von 2 bis 4 Mol. Thiophenol auf ein Mol. o-Arsenobenzoesäure in alkoholischer Aufschlämmung und Kochen am Rückflußkühler eine kristalline Verbindung vom Schmp. 182—184° erhalten, welcher nach den Analysenwerten die Formel



I

oder



II

zukommen mußte. Bei dem verhältnismäßig hohen Molekulargewicht konnte aus den Analysendaten bei einer Differenz von nur zwei Atomen Wasserstoff keine Entscheidung gefällt werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels der Kampfermethode nach Rast[2]) schien auf die Formel I zu deuten, wofür auch aus der Stickstoffreihe in der Verbindung $C_6H_5S \cdot (NH)\ C_6H_5$ Lechers[3]) ein Analogon gegeben schien. Dieser Formulierung als Arsin steht aber die große Beständigkeit der neuen Verbindung gegenüber, welche selbst bei wochenlangem Stehen an der Luft keine Veränderung erleidet. Primäre Arsine

sind bisher stets als sehr unbeständig, vor allem als äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff, befunden worden. Aliphatische[4]) wie aromatische[5]) Arsine werden an der Luft augenblicklich unter Selbsterwärmung und Farbänderung oxydiert, und selbst substituierte Arsine mit salzbildenden

---

[1]) a. a. O.

[2]) B. 55, 1051 (1922).

[3]) B. 58, 415 (1925).

[4]) Palmer, Dehn, B. 34, 3594 (1901). Dehn, Am. 33, 120; 40, 113.

[5]) Palmer, Dehn, B. 34, 3598 (1901). Bertheim, Hdb. der org. Arsenverbdgen, Stuttgart 1913, Seite 45 ff.

[6]) Kahn, Ch. Ztg. 1912, 1099.

Gruppen im Molekül[6]) sind unbeständig gegenüber oxydierenden Einflüssen. Von sekundären Arsinen

$$R_2 \cdot AsH$$

zeigt nach Dehn[7]) das Dimethylarsin eine solche Affinität zu Sauerstoff, daß es sich an der Luft entzündet. In der aromatischen Reihe ist bisher nur das Diphenylarsin bekannt, das an der Luft augenblicklich in das entsprechende Oxyd, bezw. die Säure übergeht.[8])

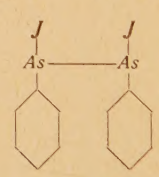
In Anbetracht der Beständigkeit der aus o-Arsenobenzoesäure und Thiophenol erhaltenen Verbindung ist also ihre Formulierung nach I als Arsin kaum in Frage zu ziehen. Es muß vielmehr die Auffassung, wie sie Formel II darstellt, wieder in den Bereich der Erwägungen gezogen werden. Die Chemie organischer Arsenverbindungen kennt solche Verbindungen, welche zwei durch einfache Bindung verknüpfte Arsenatome aufweisen, so z. B. das Kakodyl, welches Bunsen[9]) zwar noch für ein freies Radikal ansprach, aber dem später durch Dampfdichtebestimmungen mit Sicherheit die Konstitution

$$(CH_3)_2As \text{———} As(CH_3)_2$$

zuerkannt wurde. Der zur Diskussion stehenden Formel

$$\begin{array}{l} R'S-As \text{———} As-SR' \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\;\; R \qquad\quad R \end{array}$$

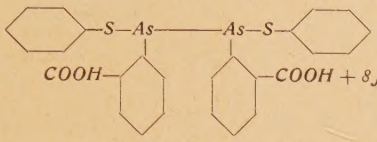
näher steht das von Michaelis und Schulte[10]) dargestellte Jodarsenobenzol



Zur Klärung der Frage, welche von den Formeln I und II die richtige ist, wurde das Verhalten der Verbindungen gegenüber Oxydationsmitteln untersucht. Verbindung I mußte mehr Jod verbrauchen als II, da der Weg zur Arsinsäure, dem Endprodukt der Oxydation, von I über II führt. Die in Wasser unlösliche Verbindung wurde in Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat aufgeschlemmt, mit überschüssiger n/10 Jodlösung versetzt, und das unverbrauchte Jod mit

[7]) Am. 35, 3 ff.
[8]) Dehn, Wilcox, Am. 35, 45. Dehm, Am. 40, 119.
[9]) A. 37,1 : 42,14 : 46,1.
[10]) B. 14, 913; 15, 1953.

Natriumthiosulfat zurücktitriert. Es ergab sich für ein Atom Arsen ein Verbrauch von vier Atomen Jod. Demnach ist die Oxydation nach der Gleichung

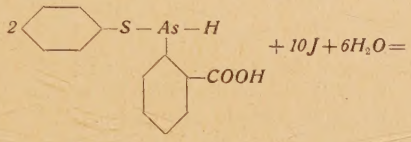


(1)

$$2HOOC \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 + (C_6H_5S-)_2 + 8HJ$$

verlaufen, und es kommt der Verbindung die Formel II zu.

Nach der Formel I müßte dagegen die Oxydation folgendermaßen sich vollziehen:

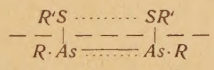


(2)

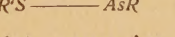
$$2HOOC \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 + (C_6H_5S-)_2 + 10HJ$$

d. h. auf ein Atom Arsen müßten fünf Atome Jod kommen. Zur Kontrolle wurde Diphenyldisulfid unter denselben Bedingungen allein mit Jod versetzt, wobei sich praktisch kein Jodverbrauch zeigte.

Da im Gegensatz zu diesem Befund die Molekulargewichtsbestimmungen von Bewersdorf auf Formel I hingewiesen haben, ist anzunehmen, daß bei der Temperaturhöhe, bei welcher diese Bestimmungen erfolgten, ein Zerfall des Moleküls stattfindet im Sinne von



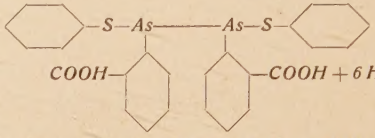
oder eine Dissoziation, in der Lösung eintritt unter Bildung eines freien Radikals.



Für den letzteren Fall ist zwar im Lecherschen Radikal $CH_3 \cdot C_6H_4(SN)C_6H_5$ [11]) ein gewisses Analogon vorhanden, doch wurde andererseits die bei freien Radikalen übliche Farbvertiefung [12]) nicht beobachtet. Es sei bemerkt, daß die Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunktserniedrigung nicht möglich war wegen der geringen Löslichkeit des Präparates bei niederer Temperatur.

[11]) a. a. O.
[12]) B. 45, 2601.

Alkohol und alkoholische Sublimatlösung wirkt auf die Verbindung nach der Gleichung

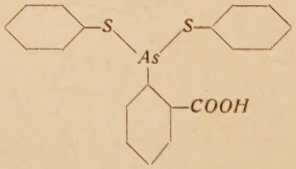


$$2\,C_6H_5S\cdot HgCl + 2\,HOOC\cdot C_6H_4\cdot As(OH)_2 + 4\,HgCl + 4\,HCl \qquad (3)$$

ein. Es bildet sich dabei ein Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren als Thiophenolquecksilberchlorid identifiziert wurde, welche Verbindung Vogt[13]) im Jahre 1861 hergestellt und beschrieben hat. Aus dem Filtrat konnte in Nadeln die sehr wasserlösliche benzarsenige Säure isoliert werden. Die Einwirkung des Sublimates ist demnach ähnlich verlaufen, wie es Binz, Bauer und Hallstein[14]) beim Vermischen von Salvarsan und Sublimat, der sogenannten Linserschen Mischung, festgestellt haben.

Auch von anderen Oxydationsmitteln wird die Verbindung II aufgespalten. Kaliumpermanganat und Brom werden in Aceton entfärbt, und Diphenyldisulfid als Spaltungsprodukt erhalten. Dagegen wird die alkoholische Lösung der Verbindung II erst bei mehrstündigem Kochen und Durchleiten eines Luftstromes oxydiert, indem die entsprechende Arsinsäure und Diphenyldisulfid entstehen.

Die Verbindung ist also das Bisphenylthio-o-carboxyphenyl-arsen von der Konstitution II. Es fragt sich indessen, wie der Reaktionsverlauf bei der Bildung vor sich geht. Bewersdorf hatte bei der Einwirkung von Thiophenol auf o-Arsenobenzoesäure noch eine zweite Verbindung in Form gelblicher, würfelartiger Kristalle erhalten, welche einen Schmp. von 136° zeigten und sich nach der Analyse als

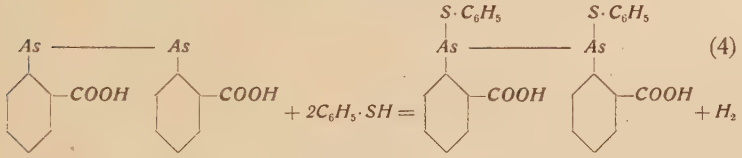


erwies. Dieses o-Carboxy-phenyl-arsindithiol, welches aber nicht wieder erhalten werden konnte, wurde durch Schmelzen, wobei sich ein Geruch nach Thiophenol bemerkbar machte, in die Di-thiophenol-o-arsenobenzoesäure II übergeführt mit

[13]) A. 119, 147.
[14]) Z. Ang. 34, 261.

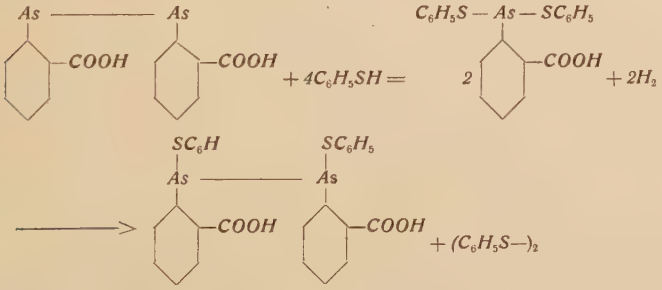
dem Schmp. 184 °. Die Reaktion zwischen Sulfhydraten und Arsenoverbindungen dürfte, so einfach wie sie auch zu sein scheint, in Wirklichkeit doch verwickelter verlaufen.

Läßt man 2—4 Mol. Thiophenol auf o-Arseno-benzoesäure einwirken, so ist im allgemeinen nach zehnstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Umsetzung zu II erfolgt. Werden unter sonst gleichen Bedingungen, statt des Merkaptans zwei Mol. Diphenyldisulfid verwendet, so ist die Reaktion bereits nach fünf Stunden vollendet; obwohl nur ein Mol. des Disulfids umgesetzt wird, das zweite konnte nämlich unverändert mit Äther wiedergewonnen werden, ist ein Überschuß von Disulfid von Vorteil zur vollständigen Lösung der Arsenobenzoesäure. Es könnte also im einfachsten Falle die Reaktion sich folgendermaßen vollziehen:



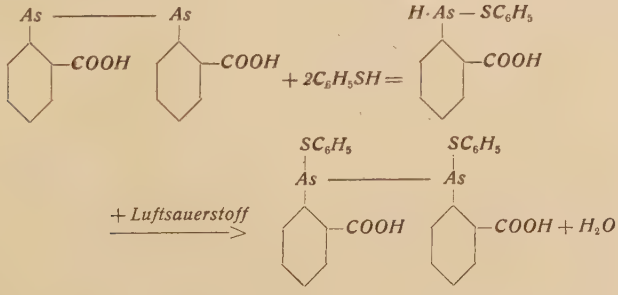
(4)

Man kann indessen die Reaktion auch so auffassen, daß intermediär entweder das o-Carboxyphenyl-di-phenylthio-arsen entsteht



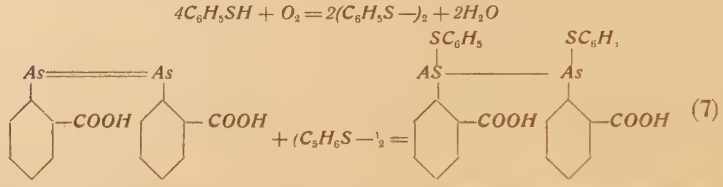
(5)

oder das o-Carboxy-phenyl-arsin-monothiol



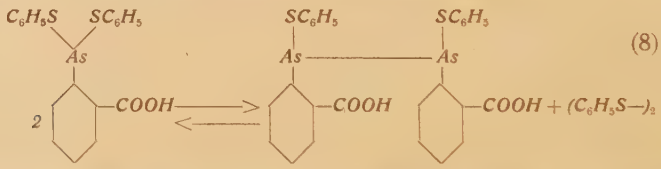
(6)

Da, wie oben erwähnt, die Bildung des Endproduktes bei Anwendung von Diphenyldisulfid an Stelle von Sulfhydrat nur halb soviel Zeit benötigt, besteht auch die Möglichkeit, daß das Merkaptan erst nach Oxydation zum Disulfid durch Luftsauerstoff mit der Arsenoverbindung reagiert:



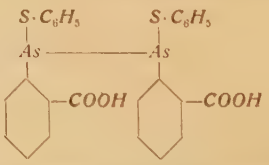
(7)

Auch im Schmelzfluß ergaben die beiden Komponenten das gleiche Kondensationsprodukt. Wurden o-Arsenobenzoesäure und Diphenyldisulfid im molekularen Verhältnis 1 : 1 im Schwefelsäurebad erhitzt, so trat erst bei einer Temperatur von 175 ° Erweichung ein, bei 185 ° zeigte sich klarer Schmelzfluß, woraus das bei 184 ° schmelzende Endprodukt II isoliert werden konnte. Wurde dagegen die doppelte Menge Disulfid verwendet, so schmolz das Gemisch schon bei 138 °, dem Schmelzpunkt des Bewersdorfschen o-Carboxyphenyl-arsin-dithiols, wobei deutlich zwei Schichten zu beobachten waren. Nach mehrfachem Umkristallisieren erwies sich aber auch dieses Reaktionsprodukt als die Verbindung vom Schmelzpunkt 184 °. Diese Beobachtung ließ das Vorliegen eines Gleichgewichts vermuten im Sinne



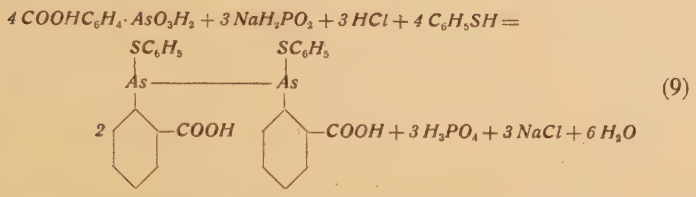
(8)

wobei der rechten Seite die größere Stabilität zukommen würde. Versuche durch Zusammenschmelzen von



mit Diphenyldisulfid, wobei die Temperatur nicht über 140 ° gesteigert wurde, um Addition im Sinne der linken Seite der obigen Gleichung zu erzielen, führten jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es konnte vielmehr das zugesetzte Disulfid stets mit Äther wieder extrahiert werden.

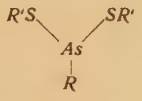
Das Bis-ó-carboxyphenyl-phenylthio-arsen konnte auch erhalten werden aus einer Suspension von o-Benzarsinsäure und Thiophenol unter Zugabe von Natriumhypophosphit und Ansäuern, und zwar bereits bei Zimmertemperatur nach folgendem Schema



(9)

Zum gleichen Resultat führte die Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel bei alkalischer Reaktion.

Man kann in diesen beiden Fällen natürlich annehmen, daß sobald die Arsinsäure bis zum entsprechenden Oxyd reduziert ist, nach P a n k o w die Kondensation mit dem Merkaptan erfolgt. Zur Nachprüfung wurde o-Benzarsinoxyd, welches bisher in der Literatur nicht beschrieben war, dargestellt und mit Thiophenol versetzt. Die beiden Komponenten traten unter Selbsterwärmung miteinander in Reaktion, und es resultierte wieder die Verbindung II. Nach den P a n k o w schen Umsetzungen zwischen Arsinoxyden und Sulfhydraten wäre allerdings das

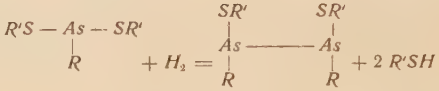


zu erwarten. Auch o-Benzarsinsäure gab bei Behandlung mit überschüssigem Sulfhydrat die Umsetzung, jedoch nur mit schlechter Ausbeute.

Da aber andererseits Versuche gezeigt haben, daß abweichend von den meisten Arsenoverbindungen, welche nur unter Reduktion in der Wärme sich bilden, die o-Benzarsinsäure bereits bei Zimmertemperatur der Totalreduktion unterliegt, besteht auch die Möglichkeit, daß bei der Reaktion nach Schema (9) in erster Phase o-Arsenobenzoesäure gebildet wird und erst in zweiter Phase die Aufspaltung der Doppelbindung und die Addition des Merkaptorestes stattfindet. Es wäre folgende Reaktion denkbar

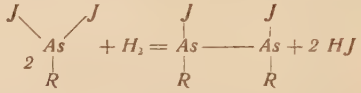
(10)

und unter dem Einfluß des vorhandenen Reduktionsmittels



(11)

Analog haben Michaelis und Schulte[15]) aus Arsindijodid durch Wasserstoff das Jod-arsenobenzol erhalten:

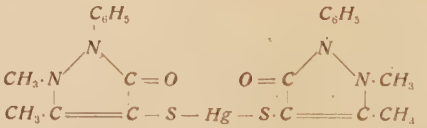


(12)

Schließlich läßt sich die Reaktion auch als Anlagerungsverbindung unter Betätigung von Nebenvalenzen des Arsens und des Schwefels deuten mit nachträglicher Umlagerung:

(13)

Damit wurde bereits die Frage freier Radikale berührt, wobei vor allem die Untersuchungen von Lecher und Steinkopf hier in Betracht gezogen werden müssen. In ihren „Beiträgen zum Valenzproblem des Schwefels" behandeln diese Autoren bekanntlich die Frage, ob Aryldisulfide und auch speziell Diphenyldisulfid in freie Radikale dissozieren. Wenn sie auch schließlich die Existenz solcher freien Radikale ablehnen, so dürfte doch die Auflockerung der *S-S*-Bindung mit steigender Temperatur als feststehende Tatsache gelten. Diese Bindung ist an und für sich schon nicht sehr fest, was sich schon aus der Addition von Quecksilber beim Schütteln in der Kälte ergibt, wie z. B. im Falle des Antipyrinquecksilbersulfids[16])

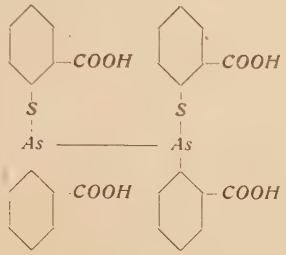


Zu b.

Verschmolz man an Stelle von Diphenyldisulfid Dithiosalicylsäure mit o-Arsenobenzoesäure, so wurde bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur als Reaktionsprodukt in

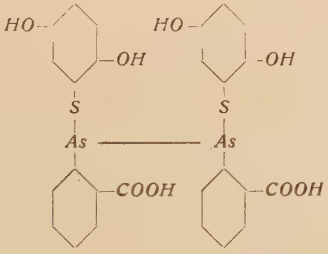
[15]) B. 14, 913; 15, 1953 (1881/1882).
[16]) Fr. Konek B. 53, 1666 (1920).

Form gelblicher Nadeln Bis-o-carboxy-phenyl-o-carboxy-phenylthio-arsen



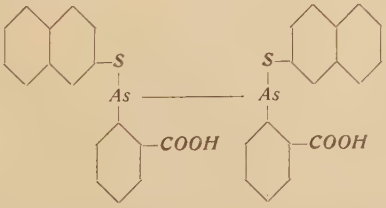
erhalten. Dasselbe Produkt entstand auch durch vorsichtige Fällung der alkalischen Lösung von Arsenoverbindung und Thiosalicylsäure.

Aus Merkaptohydrochinon und o-Arsenobenzoesäure wurde bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Natriumhypophosphit oder Natriumhydrosulfit ohne Erwärmen beim Schütteln unter gutem Luftabschluß die Bis-o-carboxyphenyl-hydrochinonthio-arsen



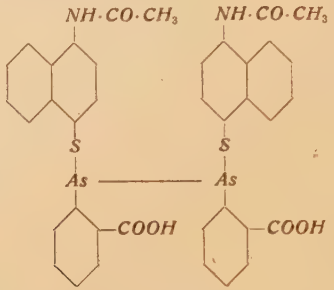
erhalten.

Weiter gelang es, verschiedene Merkaptane des Naphthalins mit o-Arsenobenzoesäure umzusetzen. Mit β-Thionaphthol wurde das Bis-o-carboxyphenyl-β-naphthyl-thio-arsen dargestellt:

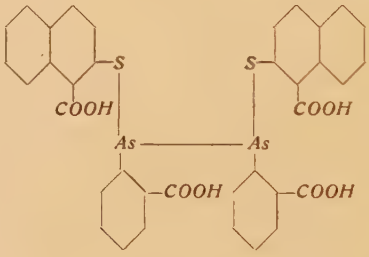


Die Richtigkeit der Konstitution wurde durch Titration mit Jod nachgeprüft, wobei auf ein Atom Arsen 3,95 Atome

Jod kamen. Aus 1-Acetamino-4-Thionaphthol und o-Arsenobenzoesäure entstand analog das Bis-o-carboxyphenyl-1-acetamino-4-naphthylthio-arsen

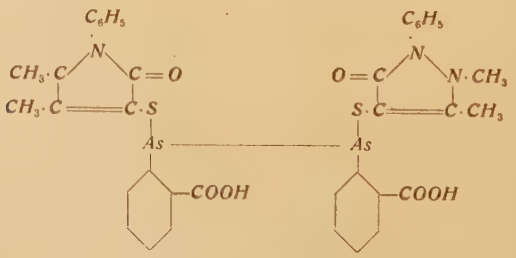


Schließlich wurde aus einer natron-alkalischen Lösung von 1-Carboxy-2-thionaphthol und der Arsenoverbindung durch vorsichtige Fällung mit verdünnter Säure das Di-1-Carboxy-2-thionaphthol-o-Arsenobenzoesäure:



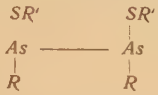
erhalten:

Auch mit einer heterozyklischen Merkaptoverbindung, nämlich dem Antipyryldisulfid, ließ sich durch Schütteln mit o-Benzarsinsäure bei Gegenwart von Natriumhypophosphit die Kondensation zum Bis-o-carboxyphenyl-antipyryl-4-thio-arsen:

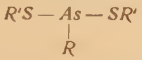


erzielen.

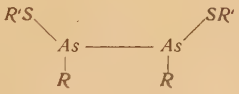
Bei all diesen Reaktionen der o-Benzarsinsäure bezw. o-Arsenobenzoesäure ist es auffallend, daß bei der Einwirkung von Sulfhydraten meist Verbindungen vom Typus



entstanden, während nur in wenigen Fällen Dithiole [18])

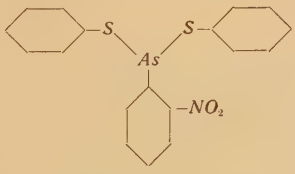


erhalten wurden. Dagegen weisen letzteren Typus die sämtlichen zahlreichen anderen von Bewersdorf und Pankow [19]) beschriebenen Verbindungen zwischen den verschiedensten Arsinverbindungen und organischen Sulfhydraten auf. Der verschiedenartige Verlauf der Kondensation zum Monothiol



oder zum Dithiol

scheint ein spezielles Charakteristikum der Benzarsinsäure bezw. ihrer Arsenoverbindung zu sein; denn es wurde auch bei der vorgenommenen Umsetzung zwischen o-Nitro-phenylarsinsäure und Thiophenol bei Gegenwart von Natriumhypophosphit wieder ein Dithiol, das o-Nitrophenyl-diphenyl-thioarsen

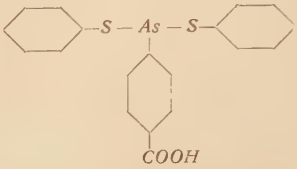


erhalten.

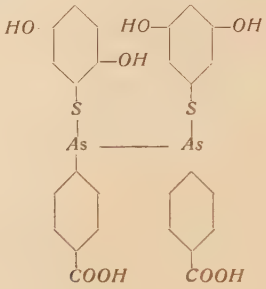
Als an Stelle der o-Benzarsinsäure die entsprechende para-Verbindung zu Kondensationen herangezogen wurde, wurden auch wieder Verbindungen beider Typen erhalten.

[18]) Bewersdorf, Inaug. Diss. Berlin 1924.
[19]) Inaug. Diss. Berlin 1924.

So entstand mit Thiophenol das p-Carboxylphenyl-diphenylthio-arsen.

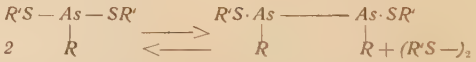


und mit Merkaptohydrochinon wurde die Bis-p-carboxy-phenyl-hydrochinon-thio-arsen



erhalten.

Es scheint bei diesen Kondensationen ein Gleichgewicht im Sinne



vorzuliegen, wobei im allgemeinen die linke Seite im speziellen Falle der Benzarsinsäuren, dagegen die rechte Seite die stabilere Verbindung darstellt.

Zu c.

Einwirkung von organischen Sulfhydraten auf Nitrosoverbindungen.

Die Reaktion von organischen Sulfhydraten mit Arsinoxyden (I) ließ es möglich erscheinen, daß eine ähnliche Reaktion auch mit den analog konstituierten Nitrosoverbindungen (II) eintreten könnte

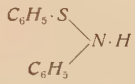
$$1)\ 2\,RSH + OAsR' = (RS)_2AsR' + H_2O$$
$$2)\ 2\,RSH + ONR' = (RS)_2NR' + H_2O$$

---

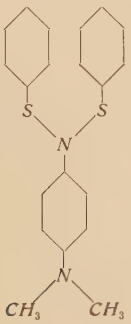
[1]) B. 32, 2341; B. 33, 959; B. 34, 494, 3047.

Bekanntlich zeigt die Nitrosogruppe eine ausgeprägte Kondensationsfähigkeit. So erhielten P. Ehrlich und Sachs[1]) durch Kondensation von Nitrosoverbindungen mit Substanzen, die eine reaktionsfähige Methylengruppe enthielten, Verbindungen vom Typus

Auch sind Verbindungen, die Schwefel am Stickstoff gebunden enthalten, mehrfach bekannt. Neuerdings erhielten Lecher[2]) aus Phenylschwefelchlorid und Anilin eine Verbindung:



Durch Einwirkung von Thiophenol auf p-Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung wurde unter starker Selbsterwärmung das Diphenylthio-p-dimethyl-amino-phenylen-amin in schönen farblosen Nadeln erhalten.



Die Verbindung stellt ein tertiäres Amin dar, indem die beiden amin-Wasserstoffatome durch Thiophenolreste ersetzt werden. Dagegen ist die Lechersche Verbindung ein sekundäres Amin, worin nur das eine Wasserstoffatom durch einen Thiophenolrest ersetzt ist.

Die Verbindung ist sehr empfindlich und verschmiert beim Lagern in wenigen Wochen, wohl infolge von Oxydation.

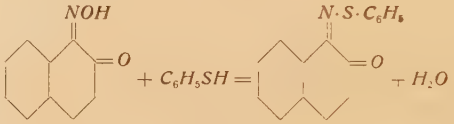
---

[2]) B. 58, 410, 423.

Die jetzt tief-violett gefärbte Substanz löst sich spielend leicht mit intensiver purpurroter Farbe in Alkohol. Verdünnte Salzsäure bewirkt schöne Rotfärbung. Durch konzentrierte Salzsäure wird Diphenyldisulfid abgespalten.

Weit heftiger wirkte Thiokresol auf p-Nitrosodimethylanilin ein, aber es war in diesem Falle nicht möglich, eine kristallisierte Verbindung zu erhalten.

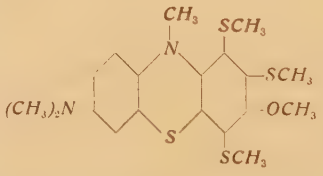
In anderer Weise reagierte Thiophenol mit α-Nitroso-β-naphthol. Im Gegensatz zu oben wird hier eine Verbindung erhalten, die Schwefel zu Stickstoff in einem Atomverhältnis von 1 : 1 gebunden enthielt. Man mußte hier annehmen, daß die Nitrosoverbindung in der tautomeren Form als β-Naphthochinonoxim nach der Gleichung:



reagierte.

Zu d.

Über die Konstitution der Schwefelfarben liegt nur wenig exaktes Material vor, wobei an die Arbeiten von Gnehm und Kaufler [1]), Julius und Münch [2]) und Bernthsen [3]) erinnert sei. In neuester Zeit ist es Binz und Räth [4]) gelungen, aus der Leukostufe des Schwefelblaus (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) mit Diazomethan ein Pentamethyl-leuko-Schwefelblau

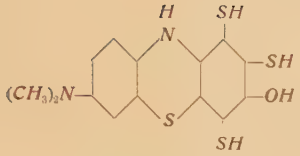


zu isolieren.

Damit ist also die bedeutsame Feststellung gemacht, daß von den vier Schwefelatomen nur eines sich im Kern befindet und drei in den Seitenketten. Falls diese Formulierung richtig ist, kommt demnach dem Leukoschwefelblau die Konstitution

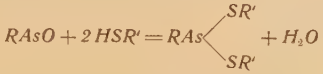
---

[1]) B. 37, 2617, 3032 (1904).
[2]) D. R. P. 167 012 (1905) Friedl, 8, 752.
[3]) Ch. Z. 32, 956 (1908).
[4]) B. 58, 309 (1925).



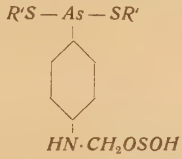
zu, d. h. es muß 3 Sulfhydratgruppen aufweisen.

Die Arbeit von Pankow hat gezeigt, daß Arylarsinoxyde gegenüber organischen Sulfhydraten sozusagen direkt als Reagenz dienen können, indem es durch die Umsetzung

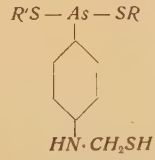


zu wohl charakterisierten neuen Verbindungen kommt.

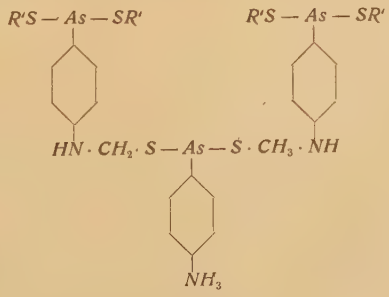
Hiervon hat bereits Bewersdorf mit Erfolg Gebrauch gemacht, als er aus 4,4′-Di-amino-arsenobenzoel-N-methylen-sulf-oxylsäure und Thiophenol eine kristalline Verbindung erhielt, deren Analyse wider Erwarten nicht auf



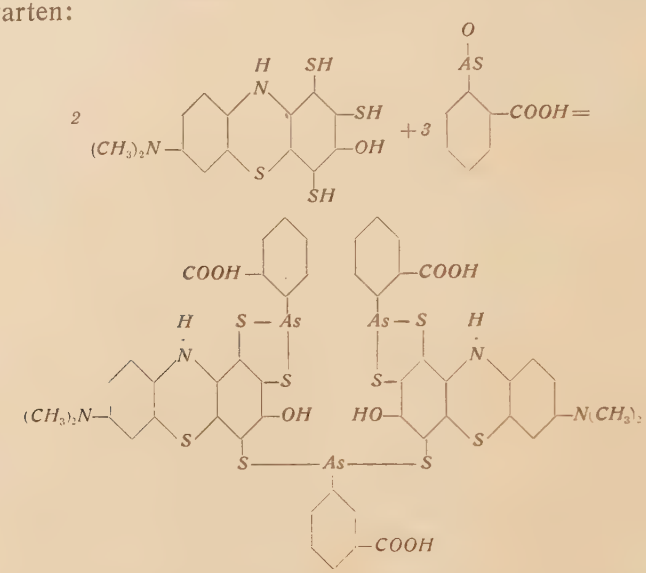
deutete, sondern auf das um 2 Atome Sauerstoff ärmere Merkaptan:



Es gelang ihm experimentell durch Einwirkung von 1 Mol. p-Amino-phenyl-arsinoxyd die HS-Gruppe zu bestätigen und das kristalline



Es lag deshalb nahe, auch auf die Sulfhydratgruppen des Leukoschwefelblaus ein Arsinoxyd einwirken zu lassen und dadurch die Feststellung bezüglich der verschiedenen Stellungen der 4 Schwefelatome nach Binz und Räth nachzuprüfen. Die Umsetzung war nach folgendem Schema zu erwarten:



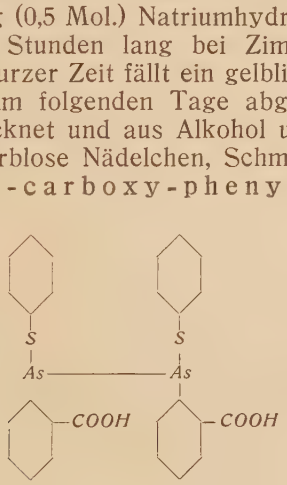
Schwefelblau wurde mit Natrium und Alkohol in die Leukostufe übergeführt und sodann unter Leuchtgasatmosphäre mit einem Überschuß von o-Carboxy-phenyl-arsinoxyd versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte eine hellgrüne Verbindung isoliert werden, deren Analyse sehr gut mit der obigen Formulierung übereinstimmt. Das Resultat bestätigt also die von Binz und Räth festgestellte Konstitution des Schwefelblaus bzw. des zugehörigen Leukofarbstoffes.

Praktischer Teil.

Verhalten von o-Benzarsinsäure mit Reduktionsmitteln bei Gegenwart von Thiophenol.

1. Die o-Benzarsinsäure wird nach Bart [1]) gewonnen durch Einwirkung von alkalisch gemachter sekundärer Natriumarsenitlösung auf eine abgestumpfte Lösung des Diazoniumchlorides der Anthranilsäure.

3,3 g (2 Mol.) Thiophenol werden in 100 ccm Wasser suspendiert und dieses zu einer Lösung von 3,7 g (1 Mol.) o-Benzarsinsäure in 200 ccm Wasser gegeben, welche zuvor mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt wird. Hierzu werden noch 1,6 g (0,5 Mol.) Natriumhydrosulfit gegeben, und das Ganze zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach kurzer Zeit fällt ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der am folgenden Tage abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute 3,5 g farblose Nädelchen, Schmp. 183—185 °, Bis-phenylthio-o-carboxy-phenylarsen



0,1996 g Subst. ergaben 0,3724 g CO_2
0,0586 g H_2O
0,1469 g Subst. ergaben 0,0745 g $Mg_2As_2O_7$
0,1226 g Ba SO_4

$C_{26}H_{20}O_4S_2As_2$

	C	H	S	As
Ber.:	51,14 %	3,30 %	10,51 %	24,56 %
Gef.:	50,90 %	3,29 %	11,46 %	24,48 %

[1]) A. 429, 86 (1922).

Aus der eingeengten alkoholischen Mutterlauge scheiden sich die feinen Nädelchen von Diphenyldisulfid aus vom Schmp. 60—61 °.

2. Zu einer Suspension von 1,65 g (1 Mol.) Thiophenol in 100 ccm Wasser wird eine mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuerte Lösung von 3,7 g (1 Mol.) o-Benzarsinsäure gegeben und dazu noch 1,6 g (0,5 Mol.) Natriumhydrosulfit gegeben. Das Gemisch wird zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei sofort ein gelblicher Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Farblose Nadeln von Bis-phenyl-thio-o-carboxyphenylarsen, Schmp. 183—185 °, Ausbeute 3,4 g.

3. 3,3 g (2 Mol.) Thiophenol werden in 4 ccm 15prozentiger Natronlauge und 50 ccm Wasser suspendiert, und zu einer Lösung von 3,7 g (1 Mol.) o-Benzarsinsäure in 4 ccm 15prozentiger Natronlauge nebst 150 ccm Wasser gegeben, und dazu noch 3,2 g Natriumhydrosulfit. Es tritt eine Trübung ein. Nach zweistündigem Stehen wird durch tropfenweisen Zusatz von stark verdünnter Salzsäure kongosauer gemacht. Hierbei fällt ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Farblose flache Nädelchen von Bis-phenyl-thio-o-carboxyphenylarsen, die den Schmelzpunkt 184—185 ° zeigen. Ausbeute 4,3 g.

0,1854 g Subst. ergeben 0,3467 g CO_2
0,0540 g H_2O
0,1960 g Subst. ergeben 0,0956 g $Mg_2As_2O_7$
$C_{26}H_{20}O_4S_2As_2$.

	C	H	As
Ber.:	51,14 %	3,30 %	24,56 %
Gef.:	51,02 %	3,26 %	23,55 %

Das in den obigen drei Versuchen gewonnene Bis-o-carboxyphenyl-phenyl-thio-arsen ist löslich in heißem Alkohol, Aceton, Natronlauge und Benzol, schwer löslich in Soda und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

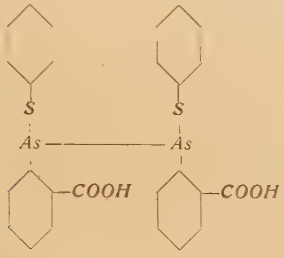
Als vorteilhaft zur Befreiung von etwa anhaftenden Spuren von Diphenyldisulfid erweist sich das Abdecken mit Äther.

Bei Versuchen nach 1 und 2 zeigt sich die Verwendung von Natriumhypophosphit an Stelle von Natriumhydrosulfit als vorteilhaft, weil dann sofort farblose Produkte gewonnen werden.

Verhalten von o-Arsenobenzoesäure gegenüber Diphenyldisulfid.

4. 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure werden mit 2,2 g (2 Mol.) Diphenyldisulfid in etwa 75 ccm Alkohol fünf Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der Rückstand wird heiß abfiltriert. Beim Stehen der Lösung scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 185 ° zeigen. Ausbeute 2,5 g.

Bis-o-carboxyphenyl-phenyl-thioarsen:



$C_{26}H_{20}O_4S_2As_2$
0,1744 g Subst. ergaben 0,0898 g $Mg_2As_2O_7$
Ber.: As = 24,56 %; Gef.: As = 24,86 %.

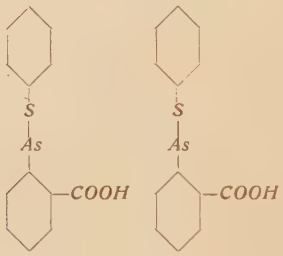
5. 1,96 g o-Arsenobenzoesäure (1 Mol.) werden mit 1,1 g (1 Mol.) Diphenyldisulfid und 100 ccm Alkohol verkocht. Nach sieben Stunden wird von der geringen Menge nicht gelösten Arsenobenzoesäure heiß abfiltriert, und die gelb gefärbte Lösung zur Kristallisation stehen gelassen. Bis-o-carboxyphenyl-phenylthio-arsen fällt in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 181 ° aus. Die auf 40 ccm eingeengte Mutterlauge liefert nochmals eine Kristallisation, so daß die Gesamtausbeute an Bis-o-carboxy-phenyl-phenylthio-arsen 2,1 g beträgt.

Schmelze von o-Arsenobenzoesäure mit Diphenyldisulfid.

6. 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure und 1,1 g (1 Mol.) Diphenyldisulfid werden innig vermengt und im Reagenzglas im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt. Zunächst wird die Temperatur auf 61 °, den Schmelzpunkt des Diphenyldisulfides, gebracht, ohne daß teilweises Schmelzen zu beobachten ist. Sodann wird allmählich auf 190 ° gesteigert, und diese Temperatur 10 Minuten lang gehalten. Insgesamt wird also eine Stunde lang erhitzt. Bei 100 ° fällt die Masse etwas zusammen, färbt sich bei 140 ° grau und bei 160 ° etwas heller; bei 175 ° beginnt das Schmelzen und ist bei 190 ° vollständig unter dunklerer Färbung. Nach dem Erkalten wird der Schmelz-

kuchen, unter Zusatz von etwas Tierkohle, mit Alkohol umkristallisiert. Nadeln von Bis-phenylthio-o-carboxyphenylarsen vom Schmp. 181 °. Ausbeute 2 g.

7. 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure und 2,2 g Diphenyldisulfid werden gemischt und im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt. Nach 40 Minuten ist eine Temperatur von 146 ° erreicht, welche eine weitere Viertelstunde eingehalten wird, wobei das Gemenge schmilzt. Während sich oben eine dunkle Schicht bildet, ist die Hauptmasse heller gefärbt. Durch Umkristallisieren mit 100 ccm Alkohol werden die gelblich gefärbten Nadeln des Bis-phenylthio-o-carboxy-phenyl-arsens vom Schmp. 181—183 ° erhalten, mit einer Ausbeute von 1,75 g. Etwas eingeengt liefert die Mutterlauge weitere 0,3 g der Substanz. Beim weiteren Einengen erhält man Kristalle von Diphenyldisulfid vom Schmp. 60—61 ° Bis-o-carboxy-phenyl-phenyl-thioarsen.



$C_{26}H_{20}O_4S_2As_2$
0,2840 g Subst. ergaben 0,1442 g $Mg_2As_2O_7$.
Ber.: 24,56 % As,
Gef.: 24,51 % As.

4 Mol. Thiophenol mit 1 Mol. o-Arsenobenzoesäure in Alkohol verkocht.

8. 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure, 2,2 g (4 Mol.) Thiophenol und 150 ccm Alkohol werden am Rückflußkühler gekocht. Nach acht Stunden ist fast alle Arsenobenzoesäure in Lösung gegangen. Nach dem Filtrieren scheiden sich farblose Nadeln von Bis-o-carboxyphenyl-phenyl-thio-arsen vom Schmelzpunkt 181—183 ° aus. Beim Einengen des Filtrates erhält man eine weitere Kristallisation, so daß man eine gesamte Ausbeute von 2,2 g erhält.

$C_{26}H_{20}O_4S_2As_2$
0,2364 g Subst. ergaben 0,1202 g $Mg_2As_2O_7$.
Ber.: 24,56 % As,
Gef.: 24,55 % As.

Zur Darstellung der o-Arsenobenzoesäure [2]) wird o-Benzarsinsäure in salzsaurer Lösung mit Natriumhypophosphit bei 50 ° reduziert.

Einwirkung von Thiophenol auf o-Benzarsinsäure.

9. 2,46 g (1 Mol.) o-Benzarsinsäure werden mit 4,4 g (4 Mol.) Thiophenol und 70 ccm Alkohol übergossen. Beim Aufkochen tritt sofort Lösung ein und beim Erkalten kristallisiert Bis-o-carboxy-phenyl-phenylthio-arsen vom Schmp. 183 bis 185 ° in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 1,8 g. Durch Mischschmelzpunkt wird die Identität bestätigt. Aus der eingeengten Mutterlauge wird Diphenyldisulfid vom Schmp. 60 bis 61 ° erhalten.

Einwirkung von Thiophenol auf o-Carboxyphenylarsinoxyd.

10. 2,1 g o-Benzarsinoxyd werden mit 2,2 g Thiophenol und 70 ccm Alkohol gekocht. Beim Aufkochen löst sich das Benzarsinoxyd und nach dem Erkalten kristallisiert Bis-o-carboxyphenyl-phenyl-thio-arsen in farblosen Nadeln vom Schmp. 183—185 ° aus. Ausbeute 1,9 g.

$C_{26}H_{20}O_4S_2As_2$
0,2114 g Subst. ergaben 0,1073 g $Mg_2As_2O_7$.
Ber.: 24,56 % As,
Gef.: 24,50 % As.

Einwirkung von Thiophenol auf o-Benzarsinsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoff und schwefeliger Säure.

11. 4,92 g o-Benzarsinsäure werden in 72 ccm Wasser nebst 10 ccm 2 n Natronlauge gelöst und 26 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) sowie 0,96 g Kaliumjodid zugegeben. Nachdem Schwefeldioxyd drei Stunden lang durchgeleitet worden ist, erfolgt Zugabe von 4,4 g Thiophenol. Sodann wird geschüttelt und schwefelige Säure eine weitere Stunde lang durchgeleitet. Der dabei gebildete schwach gelbgefärbte Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält wieder Bis-o-carboxyphenyl-phenyl-thioarsen in Nadeln vom Schmp. 183—185 °. Ausbeute 2,0 g.

Aus Versuchen 9, 10 und 11 ist ersichtlich, daß Thiophenol sich zunächst als Reduktionsmittel gegen o-Benzarsinsäure sowie Benzarsinoxyd betätigt, und sodann das gebildete Diphenyldisulfid an die Arsenoverbindung addiert wird.

Im Vergleich mit anderen Arsinsäuren ist die o-Benzarsinsäure besonders leicht zur entsprechenden Arsenoverbindung zu reduzieren.

---

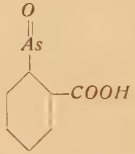
[2]) Inaug. Diss. Bewersdorf. 1924.

Darstellung von o-Carboxy-phenylarsinoxyd.

12. 12,3 g o-Benzarsinsäure werden in 25 ccm 2 n Na O H nebst 150 ccm Wasser gelöst, sodann 2,4 g Jodkalium und 65 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 5) zugegeben. Schweflige Säure wird sechs Stunden lang in nicht zu schnellem Strom durchgeleitet, wobei ein körniger Niederschlag ausfällt. Nach Sättigung mit Ammoniumchlorid und 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Ausbeute 3,8 g, Schmp. 230—232 °.

Das so erhaltene Produkt ist löslich in Alkalien, Soda, Wasser, verdünnter Salzsäure, Alkohol, Essigester, Acetessigester.

Der Gehalt an o-Carboxyphenylarsinoxyd



wird nach der Methode von P. Ehrlich und Bertheim [1]) durch Titration mit Jod bestimmt.

$C_7H_5O_3As$

0,1807 g verbrauchen 21,00 ccm $^1/_{10}$ n Jod.

log. Faktor I 91 737,

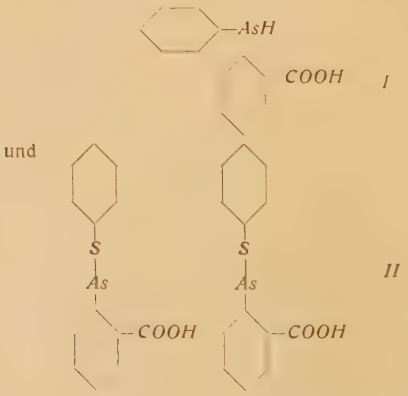
Gehalt = 101,8 %.

Ber.: As = 35,35 %

Gef.: As = 35,99 %

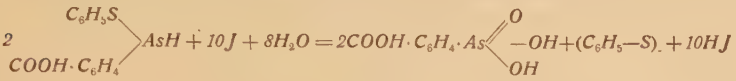
Titration mit Jod.

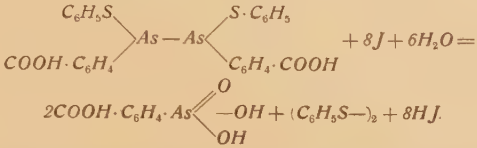
13. Die Einwirkung von Jod muß nach der Theorie bei Verbindungen von der Konstitution



[1]) B. 43, 922.

zwar zum gleichen Endresultat führen, aber unter verschiedenem Jodverbrauch. Verbindung I verbraucht fünf Atome Jod auf ein Atom Arsen, Verbindung II hiergegen nur vier Atome Jod. Es lauten die Reaktionsgleichungen

a) 

b) 

Die Jodtitration wird in folgender Weise vorgenommen: Eine abgewogene Menge feingepulverter Substanz wird in Wasser unter reichlicher Zugabe von Natriumbicarbonat aufgeschlemmt und mit einem Überschuß 0,1 n Jodlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen unter öfterem Umrühren wird Stärkelösung zugesetzt und das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Titrationsdaten.

a) Einwage 0,3016 g Subst.
Zugesetzt 50,2 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung (log. Faktor I 91 737).
Rücktitriert mit 2,18 $^1/_{10}$ n Natriumthiosulfat.
Also werden 39,98 ccm 0,1 n Jodlösung für 0,3051 g*) Substanz verbraucht, d. h. auf 1 Atom Arsen 3,998 Atome Jod.

b) Einwage 0,3062 g Subst.
Zugesetzt 52,01 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung (log. Faktor I 91 737).
Rücktitriert mit 3,10 ccm $^1/_{10}$ n Natriumthiosulfat.
Also werden 40,15 ccm für 0,3051 g Substanz verbraucht, d. h. auf 1 Atom Arsen 4,015 Atome Jod.
Es kommt also der Substanz tatsächlich die Formel II zu.

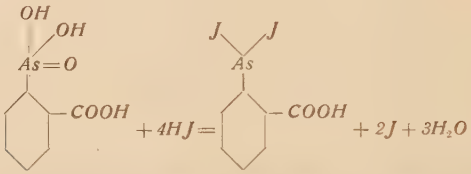
Titration von Diphenyldisulfid mit Jodlösung.

Um die Richtigkeit vorstehender Reaktionsgleichung zu prüfen, wird auch noch untersucht, ob die oxydative Einwirkung des Jodes auch tatsächlich beim Diphenyldisulfid haltmacht unter gleichen Bedingungen.
Einwage 0,2726 g Diphenyl-disulfid,*)
Zugesetzt 0,49 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung,
Rücktitriert mit 0,11 ccm Natriumthiosulfat, d. h. 1 Mol. Diphenyldisulfid verbraucht 0,03 Atome Jod, also eine zu vernachlässigende Menge.

---

*) Molekulargewicht der Substanz = (2 × 305,1).
*) Molekulargewicht des Diphenyldisulfides = 218,22.

Aus der mit Jod titrierten Lösung von Bis-o-carboxyphenyl-phenylthio-arsen wurde eine Verbindung erhalten, welche aus Alkohol in Nadeln kristallisierte vom Schmp. 60 bis 61 ° und sich als Diphenyldisulfid erwies. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten und bis zur Kristallisation eingeengten Filtrat werden gelbe Nadeln erhalten, die in Wasser, Chloroform und Ligroin löslich sind, und die nach dem Umkristallisieren den Schmp. 167 ° zeigen. Sie stellen das o-Carboxyphenyl-arsin-jodür dar, welches in saurer Lösung nach folgendem Schema entsteht:



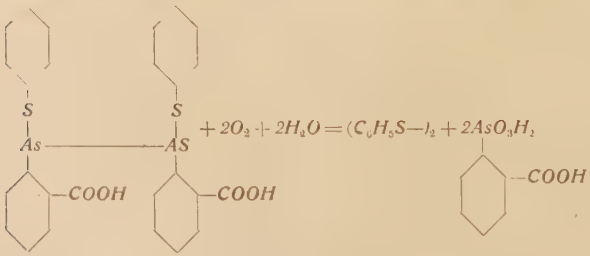
Es läßt sich mit Natriumhypophosphit zu der in Natronlauge löslichen o-Arsenobenzoesäure reduzieren.

Oxydativer Abbau von Bis-o-carboxyphenyl-phenylthio-arsen.

3 g Bis-o-carboxyphenyl-phenylthio-arsen wird in Alkohol gelöst und am Rückflußkühler gekocht, während gleichzeitig ein kräftiger Luftstrom durchgeleitet wird. Nach sieben Stunden wird der Alkohol vorsichtig abgedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das ätherische Filtrat wird eingedunstet, und der feste Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Es wird so Diphenyldisulfid in Nadeln vom Schmp. 60 bis 61 ° erhalten. Der nicht in Äther lösliche Teil ist bis 290 ° noch nicht geschmolzen, und erweist sich als o-Benzarsinsäure.

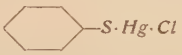
$C_7H_6O_5As$
0,2054 g Subst. ergaben 0,1315 $Mg_2As_2O_7$.
Ber.: 30,47 % As,
Gef.: 30,91 % As.

Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Sublimat auf Bis-o-carboxyphenyl-phenylthio-arsen.

14. 2,638 g Substanz werden in 400 ccm Alkohol gelöst und mit 4,69 g Sublimat in 20 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur behandelt. Ein farbloser Niederschlag fällt aus, der aus viel Alkohol umkristallisiert, sich als Thiophenolquecksilber erweist von der Formel



0,2100 g Subst. ergaben 0,1200 g Hg [3])
2081 (1921).
0,2207 g Subst. ergaben 0,1450 $BaSO_4$
0,2208 g Subst. ergaben 0,0995 g AgCl
C_6H_5S Hg Cl

	Hg	S	Cl
Ber.:	58,11 %	9,29 %	10,27 %,
Gef.:	57,14 %	9,03 %	11,15 %.

Mit dem Thiophenolquecksilberchlorid werden zur Identifikation noch folgende Reaktionen ausgeführt:

a) Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt die typische Violettfärbung des Thianthrens

auf, was für die Gruppe C_6H_5S spricht.

b) Beim gelinden Erwärmen mit Natronlauge wird gelbes Quecksilberoxyd ausgeschieden, wonach man annehmen kann, daß das Quecksilber in der Merkuriform gebunden ist.

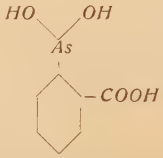
c) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrigen Suspensionen des Thiophenolquecksilberchlorides wurde schwarzes Quecksilbersulfid ausgefällt.

d) Die Substanz erweist sich nach dem Aufschluß mit rauchender Salpetersäure als arsenfrei.

Das nach Abfiltrieren des Thiophenolquecksilberchlorides übrigbleibende alkoholische Filtrat reagiert kongosauer und enthält also freie Salzsäure. Es wird auf etwa 20 ccm Wasser versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Deren Menge reicht jedoch nicht zur Analyse aus. Da wiederum der Niederschlag durch Natronlauge schwarz gefärbt wird, dürfte

[3]) Die Quecksilberbestimmung erfolgte nach H. Bauer B. 54.

er Quecksilber in einwertiger Form enthalten, und demnach Kalomel sein. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade erneut eingeengt, wobei farblose Nadeln erhalten werden, die als o-Benzarsinoxyd-hydrat [4])



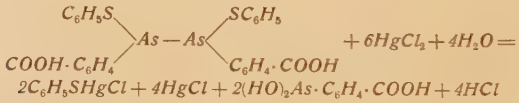
anzusprechen sind. Diese Substanz löst sich äußerst leicht in Wasser, Laugen sowie verdünnter Salzsäure und ist quecksilberfrei

a) 0,2080 g Subst. ergaben 0,1396 g $Mg_2As_2O_7$,
b) 0,2044 g Subst. ergaben 0,1378 g $Mg_2As_2O_7$,
$C_7H_7O_4As$

Ber.: 32,58 % As,
Gef.: a) 32,40 % As,
b) 32,55 % As.

Lösung a wurde nach der Methode von Jannasch [5]) behandelt, um etwa vorhandenes Quecksilber auszufällen.

Die Reaktion ist also durch die Gleichung



auszudrücken.

Z u b.

Darstellung von Bis-o-carboxy-phenyl-o′-carboxyphenylthio-arsen.

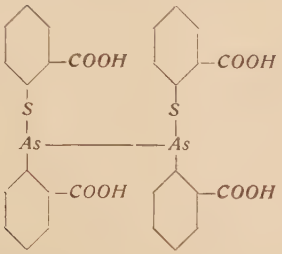
1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure und 1,5 g (1 Mol.) Dithiosalizylsäure werden gemischt und in ein Reagenzglas gebracht, welches im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt wird, bis die Masse schmilzt. Bei 190 ° bildet sich unter Dunkelfärbung eine Schmiere, aber erst bei 235 ° tritt allgemeines Schmelzen ein. Das Erhitzen wird bis 240 ° fortgesetzt. Während des ganzen Versuchs wird Kohlensäure zugeleitet. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen in Soda gelöst und filtriert, im Filtrat mit verd. Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen aus Methylalkohol umkristallisiert.

---

[4]) B. 48, 870.
[5]) B. 31 II 2377.

Das Bis-o-Carboxyphenyl-o′-carboxyphenylthio-arsen

wird in Nadeln vom Schmp. 235—238° erhalten. Ausbeute 2,3 g.



$C_{28}H_{20}O_8S_2As_2$

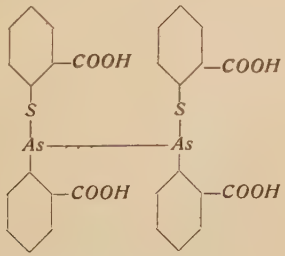
0,2176 g Subst. ergaben 0,0889 g $Mg_2As_2O_7$,
0,1528 g $BaSO_4$,
0,3510 g Subst. ergaben 0,1425 g $Mg_2As_2O_7$,
0,2322 g $BaSO_4$.

	As	S
Ber.:	21,47 %	9,18 %,
Gef.:	19,72 %	9,65 %,
	19,60 %	9,09 %.

2. Eine zweite Darstellungsmethode für Bis-o-carboxyphenyl-o′-carboxyphenylthio-arsen ist folgende:

3,08 g (2 Mol.) Thiosalizylsäure werden mit 5 ccm 15 %iger Natronlauge gelöst, welche mit 50 ccm Wasser verdünnt wird. Dazu wird in der Kälte eine Lösung von 3,92 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure in der gleichen Menge Natronlauge gegeben. Nach einigem Stehen wird durch tropfenweisen Zusatz von etwa 1 %iger Salzsäure ein fast farbloser Niederschlag ausgefällt, der abgenutscht, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle mehrmals umkristallisiert wird.

Es resultieren schwach gelblich gefärbte Nädelchen von Bis-o-carboxyphenyl-o′-carboxyphenylthio-arsen, welche in verdünntem Alkali, Soda, Alkohol, Methylalkohol und in Wasser löslich, in Mineralsäuren sowie Essigsäure unlöslich sind. Ausbeute 1,8 g.



$C_{28}H_{20}O_8S_2As_2$

0,2029 g Subst. ergaben 0,0844 g $Mg_2As_2O_7$,
0,1250 g $BaSO_4$,
0,2046 g Subst. ergaben 0,0856 g $Mg_2As_2O_7$,
0,1409 g $BaSO_4$,
0,1054 g Subst. ergaben 0,1847 g CO_2,
0,0351 g H_2O.

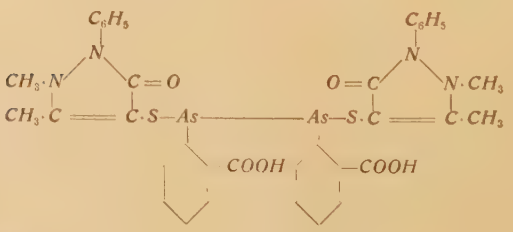
	C	H	S	As
Ber.:	48,13 %	2,89 %	9,18 %	21,47 %,
Gef.:	47,81 %	3,73 %	a) 8,46 %	20,08 %,
			b) 9,46 %	20,20 %.

a) Atomverhältnis As : S = 1 : 0,994.

Einwirkung von Antipyryldisulfid [6]) auf o-Benzarsinsäure bei Gegenwart von Reduktionsmitteln.

3a. 4,8 g (1 Mol.) Antipyryldisulfid werden in 100 ccm Alkohol, welches noch 5 ccm konzentrierte Salzsäure enthält, durch Erwärmen gelöst, und bei ca. 50 ° zu einer ebenso warmen Lösung von 4,96 g (2 Mol.) o-Benzarsinsäure in 100 ccm Wasser gegeben. Hierzu gibt man noch 10 g Natriumhypophosphit. Das Gemisch wird drei Stunden lang geschüttelt, der dabei ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sodann wird wieder in Natronlauge gelöst, filtriert und aus dem Filtrat mittels Salzsäure erneut gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird aus wenig Alkohol wiederholt umkristallisiert, wodurch Nädelchen vom Schmelzpunkte 198—199 ° erhalten werden. Bei der Schmelzpunktsbestimmung wird schwache Gelbfärbung der Substanz bei 125 ° beobachtet. Ausbeute 3,1 g.

Bis-o-carboxyphenyl-antipyryl-4-thioarsen.



[6]) B. 53, 1667.

0,0997 g Subst. ergaben 5,70 ccm N
t = 16 °; p = 752 mm
0,2076 g Subst. ergaben 0,0752 g $Mg_2As_2O_7$
0,1336 g $BaSO_4$
0,2193 g Subst. ergaben 0,0708 g $Mg_2As_2O_7$
$C_{36}H_{32}O_6N_4S_2As_2$.

	N	S	As
Ber.:	6,75 %	7,72 %	18,05 %
Gef.:	6,61 %	8,84 %	17,48 %
			17,04 %

3 b. Unter gleichen Bedingungen wie bei a wird 1 Mol. Antipyryldisulfid mit 2 Mol. o-Benzarsinsäure und 2 Mol. Natriumhydrosulfit behandelt mit dem gleichen Ergebnis wie oben.

0,2000 g Subst. ergaben 0,0708 g $Mg_2As_2O_7$
0,1522 g Subst. ergaben 8,3 ccm N.
t = 17,0 °, p = 759,2 mm
0,1412 g Subst. ergaben 7,5 ccm N
t = 17,0 °, p = 751,3 mm
$C_{36}H_{32}O_6N_4S_2As_2$.

	As	N
Ber.:	18,05 %	6,75 %
Gef.:	17,09 %	6,35 %
		6,40 %

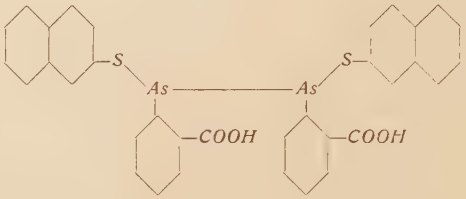
3 c. In gleicher Weise wird 1 Mol. Antipyryldisulfid mit 1 Mol. o-Benzarsinsäure nebst 4 Mol. Natriumhydrosulfit behandelt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man gelbliche Nadeln von Bis-o-carboxy-phenyl-antipyrylthioarsen v. Schmp. 198—199 °.

0,1705 g Subst. ergaben 9,9 ccm N
t = 12,01 °, p = 758 mm
$C_{36}H_{32}N_4S_2As_2O_6$.
Ber.: 6,75 % N,
Gef.: 6,89 % N.

Die Einwirkung von β-Thionaphthol auf o-Arsenobenzoesäure.

4. 1,6 g (2 Mol.) β-Thionaphthol und 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure werden in 125 ccm Alkohol sieben Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, sodann der noch ungelöste Rückstand heiß abfiltriert. Aus der etwas eingeengten Mutterlauge schied sich ein farbloser Körper aus, der auch bei mehrmaligem Umlösen amorph blieb und den Schmelzpunkt 139—142° zeigte. Löslich in Alkohol, Methyl-

alkohol, schwer löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren und Wasser. Ausbeute 1,8 g Bis-o-carboxyphenyl-β-naphthylthio-arsen.



0,1526 g Subst. ergaben 0,0608 g $Mg_2As_2O_7$
0,1031 g $BaSO_4$
0,1071 g Subst. ergaben 0,2250 g CO_2
0,0380 g H_2O

$C_{34}H_{24}O_4S_2As_2$

	C	H	S	As
Ber.:	57,45 %	3,41 %	9,03 %	21,10 %
Gef.:	57,37 %	3,97 %	9,22 %	19,23 %

Titration mit Jod.

Einwage = 0,3220 g.
Zugegeben werden 49,6 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung.
Zurückfiltriert mit 13,76 ccm Natriumthiosulfat.
0,3220 g verbrauchen 35,84 ccm J, d. h. 0,3551 g verbrauchen 39,5 ccm $^1/_{10}$ n J, d. h. 1 As verbraucht 3,95 J.

Zur Darstellung des β-Thionaphthols wird β-Naphthylamin zuerst diazotiert und sodann mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kupferpaste nach der Methode von Gattermann [6]) behandelt, wodurch die entsprechende Sulfinsäure erhalten wird. Durch Reduktion derselben mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird das Merkaptan [7]) erhalten.

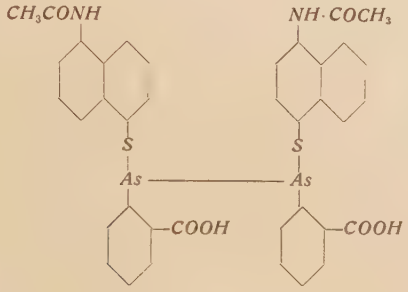
Einwirkung von 1-Acetamino-4-Thionaphthol auf o-Arseno-benzoesäure.

5. Zur Darstellung von 1-Acetamino-4-thionaphthol wird Natriumnaphthionat nach Schroeter [8]) mittels Essigsäureanhydrid acetyliert und die entstandene Acet-naphthionsäure durch Phosphorpentachlorid in Acetnaphthionsäurechlorid verwandelt. Durch Zinkstaub und Alkohol wird dasselbe nach Zincke und Schütz [9]) in 1-Acet-amino-4-naphthyl-merkaptan verwandelt.

---

[6]) B. 22, 824, B. 32, 1142.
[7]) B. 32, 1147.
[8]) B. 39, 1564.
[9]) B. 45, 473 und 636.

2,17 g (2 Mol.) 1-Acetamino-4-thionaphthol werden mit 1,96 g o-Arsenobenzoesäure am Rückflußkühler zehn Stunden lang in alkoholischer Suspension verkocht. Der Rückstand wird heiß abfiltriert. Nach Einengung des Filtrates scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der mittels Alkohol umgelöst wird. Die hierbei erhaltene gelbe amorphe Substanz ist Bis-o-carboxyphenyl-1-acetamino-4-naphthyl-thio-arsen vom Schmp. 265 °. Ausbeute 2,1 g.



0,1971 g Subst. ergaben 0,0721 g $Mg_2As_2O_7$
0,1226 g $BaSO_4$
0,1039 g Subst. ergaben 3,55 ccm N
p = 747 mm, t = 19 °
$C_{38}H_{30}O_6N_2S_2As_2$

	N	As	S
Ber.:	3,40 %	18,18 %	7,78 %
Gef.:	3,89 %	17,66 %	8,55 %

Darstellung von Bis-o-carboxy-phenyl-4-sulfonaphthyl-thio-arsen.

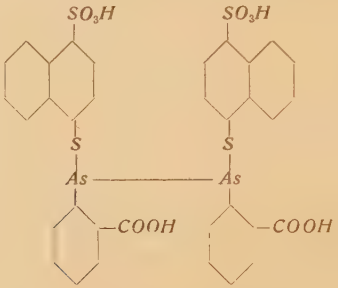
6. Zur Darstellung von 1-Thionaphthol-4-sulfosäure [10]) wird Naphthionsäure nach Erdmann [11]) diazotiert, und die Lösung bei Gegenwart von Kupferpaste mit schwefliger Säure gesättigt, wodurch Naphthalin-1-sulfin-4-sulfosäure entsteht, die mittels Kochsalz als saures Natriumsalz abgeschieden wird. Mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus 1-Thionaphthol-4-sulfosäure.

2,4 g (2 Mol.) dieser 1-Thionaphthol-4-sulfosäure werden in 10 ccm 15prozentiger Natronlauge und 20 ccm Wasser gelöst und mit 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure in der gleichen Menge Natronlauge gemischt. Durch tropfenweises Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird ein gelber Nieder-

[10]) B. 32, 1152.
[11]) A. 247. 329.

schlag gefällt, der abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen, sodann auf Ton abgepreßt und in der mit Alkohol geheizten Vakuumpistole getrocknet wird. Zur Reinigung wird die Substanz nochmals in Natronlauge gelöst und mittels Salzsäure wieder gefällt. Ausbeute 4 g.

Bis-o-carboxyphenyl-4-sulfonaphthyl-thio-arsen als gelbes amorphes Pulver.



Die Substanz besitzt ausgesprochen kolloidale Eigenschaften. Sie hält das Wasser sehr hartnäckig fest, und trocknet leimartig zusammen zu einer glasigen Masse. Beim Auflösen in Wasser quillt die Substanz in einigen Sekunden sehr stark auf und löst sich dann unter Schütteln sofort farblos auf. Ferner ist sie löslich in Natronlauge, Soda, Alkohol, Aceton, Methylalkohol und Benzol; dagegen schwerer löslich in verdünnten Mineralsäuren.

Nach acht Stunden langem Trocknen in der Vakuumpistole ergeben

0,2662 g Subst. 0,0796 g $Mg_2As_2O_7$
0,2390 g $BaSO_4$

$C_{34}H_{24}O_{10}S_4As_2$

	As	S
Ber.:	17,22 %	14,73 %
Gef.:	14,44 %	12,34 %

Atomverhältnis As : S = 1 : 1,997.

Nach weiterem sechzehnstündigen Trocknen in der Pistole ergeben

0,2486 g Subst. 0,0834 g $Mg_2As_2O_7$
0,2468 g $BaSO_4$

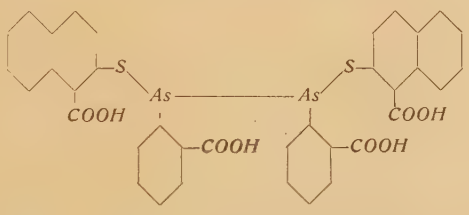
	As	S
Ber.:	17,22 %	14,73 %
Gef.:	16,20 %	13,64 %

Atomverhältnis As : S = 1 : 1,961.

Darstellung von Bis-o-carboxy-phenyl-1-carboxynaphthyl-2-thioarsen.

7. Naphthionsaures Natrium wird durch dreistündiges Kochen mit siedendem Naphthalin in 1-Naphthylamin-2-sulfosaures Natrium [12]) umgewandelt. Darauf wird in üblicher Weise diazotiert und die feste Diazoverbindung in eine warme Lösung von Kupfercyanürcyankalium eingetragen, wodurch das Natriumsalz der 1-Cyan-2-naphthalin-sulfosäure erhalten wird. Die Reinigung der Substanz erfolgt über das Kaliumsalz. Dieses wird sodann mit Phosphorpentachlorid verrieben und in 1-Cyan-2-naphthalin-sulfochlorid verwandelt, welches in wenig Benzol aufgenommen, mit Zinkstaub und Salzsäure zum Merkaptan reduziert wird unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe. Weiter wird mit Natronlauge erwärmt, wobei Ammoniak frei wird. Die Ausfällung der Karbonsäure erfolgt mit Salzsäure.

3,05 g (2 Mol.) 1-carboxy-2-thio-naphthol und 1,96 g (1 Mol.) o-Arsenobenzoesäure werden in je 5 ccm 15prozentiger Natronlauge und 25 ccm Wasser gelöst, die Lösungen miteinander gemischt und nach einigem Stehen durch tropfenweises Zugeben von stark verdünnter Salzsäure ausgefällt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen, sodann getrocknet und aus Methylalkohol umgelöst. Man erhält so das Bis-o-carboxyphenyl-1-carboxy-2-naphthylthioarsen als weißes amorphes Pulver vom Schmp. 245 °. Ausbeute 3,1 g.



Löslich in Alkali, Soda, Alkohol, Methylalkohol und Aceton; unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

0,2066 g Subst. ergeben 0,0744 g $Mg_2As_2O_7$
0,1425 g $BaSO_4$

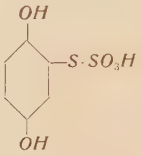
$C_{36}H_{24}O_8S_2As_2$

	As	S
Ber.:	18,78 %	8,03 %
Gef.:	18,09 %	9,48 %

[12]) D. R. P. 72 833 Frd. III 427.

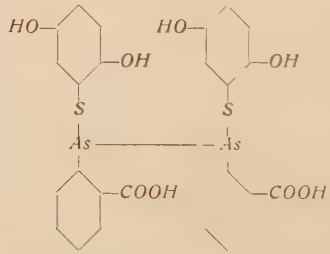
Darstellung von Bis-o-carboxy-phenyl-hydrochinonthio-arsen.

8. Durch Behandlung von Chinon in Eisessig mit einer wässerigen Lösung von Natriumthiosulfat bei 40—50 ° wird die Hydrochinonthiosulfonosäure



erhalten. Daraus erhält man mit Zinkstaub und Salzsäure das 2-Merkapto-1-4-hydrochinon.[12])

a) 2,46 g o-Benzarsinsäure werden in 100 ccm Wasser gelöst, dazu 6 g Natriumhypophosphit und 1,44 g Merkapto-hydrochinon in 20 ccm Wasser sowie 2 ccm konzentrierte Salzsäure in 10 ccm Wasser gegeben. Das ganze wird drei Stunden lang geschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung ein, die sich über Nacht als Niederschlag absetzt. Letzterer wird abfiltriert, getrocknet und aus wenig verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Bis-o-carboxyphenyl-hydrochinonthio-arsen kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 205 ° aus. Ausbeute 2,5 g.



0,2574 g Subst. ergaben 0,1177 g $Mg_2As_2O_7$
0,1976 g $BaSO_4$

$C_{26}H_{20}O_8S_2As_2$

	As	S
Ber.:	22,23 %	9,51 %
Gef.:	22,08 %	10,54 %

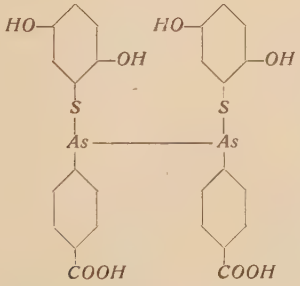
b) 1,96 g o-Arsenobenzoesäure werden in verdünnter Natronlauge gelöst und 1,44 g in Wasser gelöstes Merkapto-hydrochinon nebst etwas Natriumhydrosulfit zugegeben. Der

[12]) D. R. P. 175 070 Frd. VIII, 140.

Erlenmeyerkolben von etwa 150 ccm Inhalt wird mit natriumhydrosulfithaltigem Wasser bis zum Stopfen aufgefüllt und fest zugekorkt. Nach drei Stunden wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und der Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält wiederum Bis-o-carboxyphenyl-hydrochinonthioarsen vom Schmp. 203—205°. Ausbeute 2,2 g.

Darstellung von Bis-p-carboxy-phenyl-hydrochinonthio-arsen.

9. Die p-Benzarsinsäure wird ähnlich der o-Benzarsinsäure durch Einwirkung von sek-Natriumarsenit-Lösung auf diazotierte p-Aminobenzoesäure [13]) zu einer Lösung von 2,46 g p-Benzarsinsäure, welche noch 5 ccm konzentrierte Salzsäure und 6 g Natriumhypophosphit enthält, wird 1,4 g Merkaptohydrochinon in 50 ccm Wasser gegeben. Ein gelber Niederschlag fällt sofort aus. Nach mehrstündigem Schütteln wird der Niederschlag abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Bis-p-carboxyphenyl-hydrochinonthioarsen wird in goldgelben Kristallen vom Schmp. 240—243° erhalten. Ausbeute 2 g.



Löslich in Alkalien und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

0,2134 g Subst. ergaben 0,0958 g $Mg_2As_2O_7$
0,1583 g $BaSO_4$

$C_{26}H_{20}O_8S_2As_2$

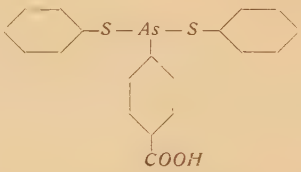
	As	S
Ber.:	22,23 %	9,51 %
Gef.:	21,67 %	10,19 %

Darstellung von p-carboxyphenyl-di-phenylthio-arsen.

10. Zu einer Lösung von 2,46 g p-Benzarsinsäure in 100 ccm Wasser werden 6 g Natriumhypophosphit und 2,2 g

[13]) A. 429, 88.

Thiophenol gegeben und mit 40 ccm Wasser verdünnt. Nach Ansäuern mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure wird drei Stunden lang geschüttelt und alsdann filtriert. Jedoch ist der Niederschlag bereits nach 15 Minuten schön körnig und fast vollständig ausgefallen. Er wird unter schwachem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge digeriert, nach dem Auskühlen Diphenyldisulfid abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus wenig verdünntem Alkohol (ca. 30prozentig) umkristallisiert. Das p-Carboxyphenyl-di-phenylthio-arsen kristallisiert in Schuppen vom Schmp. 138 °. Ausbeute 2,3 g.



Löslich in Natronlauge, Alkohol, Äther, Aceton. Unlöslich in Mineralsäuren, Ligroin, Wasser.

0,2396 g Subst. ergaben 0,0872 g $Mg_2As_2O_7$
0,2742 g $BaSO_4$

$C_{19}H_{15}O_2S_2As$

	As	S
Ber.:	18,09 %	15,49 %
Gef.:	17,57 %	15,72 %

Jod-Titration.

1. Einwage 0,2214 g Subst.
   Zugesetzt 25,4 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung.
   Zurücktitriert mit 3,4 ccm $^1/_{10}$ n Natriumthiosulfat.
   0,2214 g verbrauchen 22,0 ccm $^1/_{10}$ n J, d. h. 0,4142 g verbrauchen 41,4 ccm $^1/_{10}$ n J, d. h. 1 Atom As verbraucht 4,14 Jod.
2. Einwage 0,2011 g Subst.
   Zugesetzt 21,67 ccm $^1/_{10}$ n J.
   Zurücktitriert mit 3,11 ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.
   0,2061 g verbrauchen 20,51 ccm $^1/_{10}$ n J, 0,4142 g verbrauchen 42,2 ccm $^1/_{10}$ n J, d. h. 1 As verbraucht 4,22 J.

---

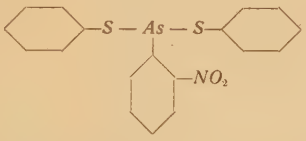
[14]) A. 429. 107.

Darstellung von -o-Nitrophenyl-di-phenylthio-arsen.

11. Die benötigte o-Nitrophenylarsinsäure wird nach Bart[14]) gewonnen durch Diazotierung von o-Nitranilin und Einwirkung derselben auf alkalisch gemachte sek-Natrium-arsenit-Lösung.

2,68 g (1 Mol.) o-Nitrophenyl-arsinsäure werden in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst, 2,2 g (2 Mol.) Thiophenol hinzugegeben, auf 180 ccm verdünnt, dann 6 g Natriumhypophosphit hinzugefügt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Ganze wird drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, der zunächst ölig ist, aber bald erhärtet. Nach weiteren zwölf Stunden wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert.

Es werden 2,8 g o-Nitro-phenyldiphenylthio-arsen



in gelben Nadeln vom Schmp. 91—93° erhalten. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Pyridin, Äther, ferner schwer löslich in Petroläther und Ligroin, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Soda. In Natronlauge löst sich die Substanz beim Erwärmen.

0,2374 g Subst. ergeben 0,0894 g $Mg_2As_2O_7$
0,2713 g $BaSO_4$

$C_{18}H_{14}O_2NS_2As$

	As	S
Ber.:	18,05 %	15,44 %
Gef.:	18,18 %	15,70 %

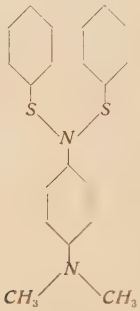
Zuc.

Kondensation von Thiophenol mit p-Nitrosodimethylanilin.

1. Zu einer Lösung von 1,5 g (1 Mol.) p-Nitrosodimethyl-anilin, gelöst in 10 ccm Alkohol werden 2,2 g (2 Mol.) Thiophenol in 5 ccm Alkohol gegeben sowie ein Tropfen verdünnte Sodalösung. Die Lösung erwärmt sich spontan und wird mit einem Glasstab gut gerührt, wobei farblose Nadeln ausfallen, Äther, Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, während die tief-grüne Farbe der Lösung in gelb umschlägt.

Die Kristalle werden abgesaugt und erst mit Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen bis zum Verschwinden der Farbe.

Bei 102 ° färbt sich die Substanz tief-grün, um bei 106 ° zu schmelzen unter Zersetzung. Sie ist löslich in Aceton, schwer löslich in Petroläther und stellt das Di-phenylthio-p-dimethyl-aminophenylen-amin dar. Ausbeute 2,3 g.



0,1878 g Subst. ergaben 13,4 ccm N
t = 17 °, p = 746 mm
0,1618 g Subst. ergaben 0,2224 $BaSO_4$
$C_{20}H_{20}N_2S_2$

	N	S
Ber.:	7,95 %	18,20 %
Gef.:	7,98 %	18,88 %

Beim gelinden Erwärmen färben sich die Lösungen der Substanzen in verschiedenen Medien grün, welche Farbe beim Erkalten wieder schwindet, wenn die Temperatur nicht zu hoch war. Durch Aufkochen tritt Zersetzung ein, und die Lösungen werden tief braungrün gefärbt.

Die Substanz löst sich in Eisessig mit schöner roter Farbe.

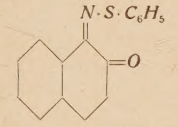
Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure tritt himbeerrote Färbung ein. Mit konzentrierter Salzsäure übergossen tritt Rotfärbung ein, aber die Farbe verschwindet sogleich infolge Spaltung. Diphenyldisulfid kann abfiltriert werden und wird nach dem Umkristallisieren durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert. Schmp. 61 °. Die salzsaure Lösung wird alkalisch gemacht, wobei Trübung eintritt. Sie enthält also eine Base. Diese wird ausgeäthert, kann aber nur ölig erhalten werden. Beim Ausäthern geht die Base bei jedesmaliger Zugabe von Äther zunächst grün in Lösung, aber beim Schütteln verschwindet die Farbe wieder. Die Base dürfte verunreinigtes assymetrisches p-Dimethylphenylendiamin sein. Beim Lagern färbt sich die anfangs rein weiße

Substanz tiefviolett und diese löst sich spielend leicht in Alkohol mit tiefpurpurroter Farbe auf. Die Farbe ist vielleicht einer Oxydation zuzuschreiben, denn auch beim Schütteln der Lösung der farblosen Substanz in Alkohol mit Bleiperoxyd tritt Violettfärbung ein.

Die rote alkoholische Lösung wird mit schwefliger Säure tief blaugrün gefärbt.

Einwirkung von α-Nitroso-β-naphthol auf Thiophenol.

2. 1,7 g α-Nitroso-β-naphthol werden in Alkohol gelöst und 2,2 g Thiophenol zugegeben. Beim Reiben mit einem Glasstab fallen rote Nädelchen vom Schmp. 103° aus. Dieselben werden abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Natronlauge. Ausbeute 2,5 g. Kondensationsprodukt von Thiophenol und β-Naphthochinon-oxim



0,1093 g Subst. ergaben 4,8 ccm N
t = 19°, p = 752°
0,1717 g Subst. ergaben 0,1511 g $BaSO_4$
$C_{16}H_{11}ONS$

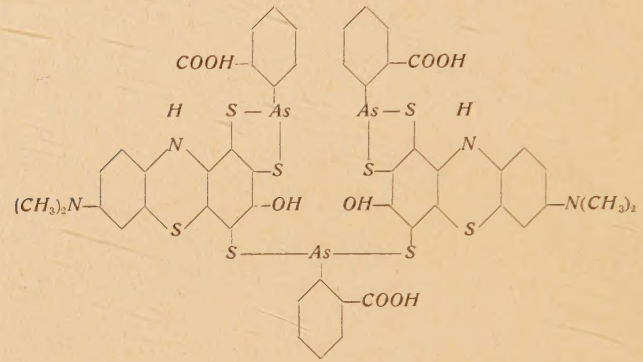
	N	S
Ber.:	5,28 %	12,09 %
Gef.:	5,04 %	12,09 %

Z u d.

Nachweis der Merkaptogruppen in der Leukoverbindung des Schwefelblaus.

5 g technisches Schwefelblau werden mit 12 g Natrium und 200 ccm Alkohol reduziert, wodurch eine tiefblaue Lösung entsteht. Der Rückstand wird in Leuchtgasatmosphäre abfiltriert und ein Überschuß an o-Carboxyphenylarsinoxyd zugegeben. Nun wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, filtriert, und das grüne Filtrat mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Hierbei fällt ein schleimiger hellgrüner Niederschlag aus, der abzentrifugiert und in der Vakuumpistole scharf getrocknet wird. Die Substanz ist löslich in Natronlauge, doch sogleich fallen tiefblau gefärbte Flocken des Farbstoffes aus. Auch in Alkohol läßt sich die Substanz nicht mehr restlos auflösen. Ausbeute 0,9 g.

o - Carboxyphenyl - bis ([o - carboxyphenyl] [7 - dimethyl - amido - 3 - oxyphenthiazin - 1,2 - dithio] arsen - 4 - thio) arsen.



0,1734 g Subst. ergeben 0,0621 g $Mg_2As_2O_7$
0,2414 g $BaSO_4$

$C_{49}H_{37}O_8N_4S_8As_3$

	As	S
Ber.:	17,42 %	19,87 %
Gef.:	17,29 %	19,13 %

Im Laufe vorliegender Arbeit wurden folgende neue Verbindungen erhalten:

Bis-o-carboxyphenyl-phenylthio-arsen,*)
Bis-o-carboxyphenyl-o′-carboxyphenylthio-arsen,
Bis-o-carboxyphenyl-antipyryl-4-thio-arsen,
Bis-o-carboxyphenyl-β-naphthylthio-arsen,
Bis-o-carboxyphenyl-1-acetamino-4-naphthylthio-arsen,
Bis-o-carboxyphenyl-4-sulfonaphthyl-1-thio-arsen,
Bis-o-carboxyphenyl-1-carboxynaphthyl-2-thio-arsen,
Bis-o-carboxyphenyl-hydrochinonthio-arsen,
Bis-p-carboxyphenyl-hydrochinonthio-arsen,
p-Carboxyphenyl-di-phenylthio-arsen,
o-Nitrophenyl-di-phenylthio-arsen,
Di-phenylthio-p-dimethylaminophenylenamin,
Kondensationsprodukt von Thiophenol und β-Naphthochinonoxim,
o-Carboxyphenyl-bis ([o-carboxyphenyl] 7-dimethyl-amido-3-oxyphenthiazin-1,2-di-thio] arsen-4-thio) arsen.

Zur Bezeichnung der neuen Verbindungen wurde die im Beilstein (IV. Auflage) angegebene Nomenklatur für das Kakodyl $(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$ als Bis-dimethylarsen zugrunde gelegt.

*) Bereits von Bewersdorf gefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule, Berlin, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Binz sowie seinem Assistenten Herrn Dr. H. Bausch für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 19. Dezember 1901 wurde ich, William Hahn, als Sohn des Schneidermeisters Max Hahn und seiner Ehefrau Emma, geb. Zuther, in London (England) geboren. Von 1906 bis 1913 besuchte ich die Netley St. L. C. C. School, London, und alsdann Owen's Secondary School, Islington, woselbst ich 1918 die Reifeprüfung (London Matriculation Examination) bestand. Im Jahre 1915 wurde mein Vater interniert; im März 1918 kehrte er nach Deutschland zurück. Erst nach dem Friedensschluß im Jahre 1919 konnte ich nach Berlin folgen. Im Wintersemester 1919 begann ich Chemie zu studieren und arbeitete im Chemischen Institut der Handelshochschule in Berlin. Vom Wintersemester 1920 bis zum Sommersemester 1924 war ich an der Universität Berlin immatriculiert, arbeitete aber bis zum Abschluß des Verbandsexamens im Chemischen Institut der Handelshochschule. Die vorliegende Untersuchung wurde im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule, Berlin, ausgeführt.